

Requested Patent: JP61243831A
Title: PRODUCTION OF RESIN MOLDING ;
Abstracted Patent: JP61243831 ;
Publication Date: 1986-10-30 ;
Inventor(s): MUKAI SADAYOSHI; others: 01 ;
Applicant(s): NISSIN ELECTRIC CO LTD ;
Application Number: JP19850084975 19850419 ;
Priority Number(s): ;
IPC Classification: C08J7/00; B29C51/10; C08J3/28 ;
Equivalents: ;

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the heat resistance of a molding prepared from a saturated polyester resin filled with glass fiber, by crosslinking it by irradiation with electron beams.

CONSTITUTION: It is preferable that the saturated polyester resin used contains glass fiber and a crosslinking agent. As said saturated polyester resin, polyethylene terephthalate resin or polybutylene terephthalate resin can be used. It is preferable that said glass fiber has a thickness of 2-5μm and a length of about 10-50μm and is used in an amount of 10-50pts.wt. per 100pts.wt. resin. As said crosslinking agent, a compound having an electron beamsensitive unsaturated bond is used. Examples of such compounds include a compound having at least two allyl groups (e.g., diallyl phthalate), a compound having at least two acryloyl groups (e.g., ethylene glycol diacrylate) and a compound having at least two methacryloyl groups (e.g., ethylene glycol dimethacrylate).

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-243831

⑮ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和61年(1986)10月30日
 C 08 J 7/00 C F D 7446-4F
 B 29 C 51/10 7425-4F
 C 08 J 3/28 C F D 8115-4F
 // B 29 K 67:00 4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 樹脂成形品の製造方法

⑰ 特 願 昭60-84975

⑱ 出 願 昭60(1985)4月19日

⑲ 発 明 者 向 井 貞 喜 京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内
 ⑲ 発 明 者 飯 沼 武 彦 京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内
 ⑲ 出 願 人 日新電機株式会社 京都市右京区梅津高畝町47番地

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂成形品の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ガラス繊維を充填した飽和ポリエステル樹脂をもつて成形した成形品に、架橋のための電子線を照射してなる樹脂成形品の製造方法。

(2) 射出成形により最終の形状の成形品を作り、これに架橋のための電子線を照射するようにした特許請求の範囲第1項記載の樹脂成形品の製造方法。

(3) まずシート状の成形品を作り、これに架橋のための電子線を照射した後、この照射後のシート状の成形品から真空成形により最終の形状に成形するようにした特許請求の範囲第1項記載の樹脂成形品の製造方法。

(4) 飽和ポリエステル樹脂に架橋剤が充填されてある特許請求の範囲第1項～第3項いずれか記載の樹脂成形品の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は飽和ポリエステル樹脂を用いたたとえば容器などの樹脂成形品の製造方法に関する。

(従来の技術)

飽和ポリエステル樹脂製の樹脂成形品は、その種々の優れた特性および物性のため広範囲で大量に使用されている。

この飽和ポリエステル樹脂製の樹脂成形品は、前述したように種々の優れた特性および物性をもつが、耐熱性において問題があり、たとえばこの種樹脂成形品を容器として用い、この容器内に機械部品などを入れて熱処理する場合、その処理温度に制限を受け、50℃程度以上とすることはできず、また成形後熱固定してもせいぜい60～70℃程度にとどまっていた。

(発明が解決しようとする問題点)

この発明は飽和ポリエステル樹脂でもつて成形した樹脂成形品の耐熱性の向上を図ることを目的とする。

(問題を解決するための手段)

ガラス繊維を充填した飽和ポリエステル樹脂をもつて成形した成形品に、架橋のための電子線を照射することを特徴とする。

(作用)

樹脂成形品が実質的に架橋された飽和ポリエステル樹脂であり、しかもガラス繊維が充填されているので、その耐熱性が高くなる。

(材料について)

飽和ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂(以下PBTと称す。以下同じ。)、ポリブチレンテレフタレート樹脂(PBT)が利用できる。

ガラス繊維としては、その用途や目的などによつて異なるが一般的には太さが2~5 μ m、長さが10~50 μ m程度のものを、10~50重量部程度混入せしめるのが好ましい。

なお、その用途に応じて顔料や充填剤を適量混入せしめてもよいのは勿論である。

(架橋について)

この明細書において架橋とは次のように定義し

また、この方法によれば多量生産の場合の成形には好ましいが、その形状が複雑なものにあつては、架橋のための電子線の照射効率が悪いことがあるので、このような場合には、前記コンパウンドをもつてまずシート状の成形品を作り、この状態で電子線を照射して架橋し、この照射後すなわち架橋されたシート状の成形品から真空成形により最終の所望形状に成形することにより、前記照射効率の向上を図ることもできる。

前記電子線官能性の不飽和結合を有する化合物の配合量としては、飽和ポリエステル樹脂100重量部(PHR)に対して1~10重量部、特に2~7重量部が好ましい。1重量部未満では電子線の照射による効果はあまり期待できないし、又10重量部をこえると、成形がきわめて困難となる。

使用できる加速電子線源としては、エリアビーム形、スキャン形いずれの電子線加速装置であつてもよい。必要な線量は被照射体である成形品の大きさ、厚さ、形状、更には架橋剤の添加の有無やその添加量などによつて異なるが、通常は10~

たものをいう。すなわち、試料をオルソクロロフェノール(120℃)に6時間浸漬し、そのあと不溶解分をろ紙によりろ過してからろ紙上の残渣に含まれる溶剤(オルソクロロフェノール)を100℃×0.01mmHgで恒量になるまで乾燥し、その後不溶解物の重量を測定する。そして浸漬前の初期重量 W_1 と不溶解物の重量 W_2 とから

$$(W_2/W_1) \times 100 (\%)$$

によつてゲル分率を求め、このゲル分率が40%以上を示すものを架橋と定義する。

なお、充填剤としてガラス繊維などの無機物を充填したものにあつては、無機物の重量を W_i とし、次式からゲル分率を求めた。

$$[(W_2 - W_i)/(W_1 - W_i)] \times 100 (\%)$$

(架橋手段について)

飽和ポリエステル樹脂に、ガラス繊維と架橋剤としての電子線官能性の不飽和結合を有する化合物を添加したコンパウンドをもつて射出成形により最終の所望形状の成形品を作り、この最終形状の成形品に電子線を照射して架橋すればよい。

50Mradが適当である。これが10Mrad未満では、線量が少なすぎ、所望の架橋効果が期待できない。また、50Mradをこえて照射しても、それ以上の効果は期待できず、逆に電子線源の容量増大や照射時間を長くする必要があり、不経済である。

前記架橋剤として使用可能な、電子線官能性の不飽和結合を有する化合物を列挙すれば次のとおりである。

(A) アリル基を2個以上含む化合物

ジアリルフタレート、

トリアリルイソシアヌレート、

トリアリルシアヌレート、

トリアリルトリメリテート、

ジアリルクロレンデート、

(B) アクリロイル基を2個以上含む化合物

エチレングリコールジアクリレート、

テトラエチレングリコールジアクリレート、

ポリエチレングリコールジアクリレート、

1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、

1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、
 ネオペンチルグリコールジアクリレート、
 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、
 ポリプロピレングリコールジアクリレート、
 ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ
 アクリレート、
 1, 3-ブタンジオールジアクリレート、
 1, 4-ブタンジオールジアクリレート、
 トリエチレングリコールジアクリレート、
 トリプロピレングリコールジアクリレート、
 ビスジエチレングリコールフタレートジアクリレ
 ート、
 ペンタエリスリトールテトラアクリレート、
 ペンタエリスリトールトリアクリレート、
 トリアクリルホルマール、
 メチルトリ(アクリロイロキシエトキン)シラン、
 トリアクリロイロキシエチルイソシアヌレート、
 ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、
 テトラメチロールメタンテトラアクリレート、
 プロポキシレーテッドトリメチロールプロパント

リアクリレート、
 プロポキシレーテッドビスフェノールAジアクリ
 レート、
 トリス(アクリロイルオキシエチル)ホスフェート、
 (C) メタクリロイル基を2個以上含む化合物
 ポリエチレングリコールジメタクリレート、
 ポリプロピレングリコールジメタクリレート、
 1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、
 ネオペンチルグリコールジメタクリレート、
 1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、
 エチレングリコールジメタクリレート、
 ジエチレングリコールジメタクリレート、
 トリエチレングリコールジメタクリレート、
 ジプロピレングリコールジメタクリレート、
 ブチレングリコールジメタクリレート、
 1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、
 トリメチロールプロパントリメタクリレート、
 テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、
 (実施例1)

PBT 100 重量部に、架橋剤としてトリアリル

イソシアヌレート 〇重量部(添加量は各表参照。
 以下同じ。)と、太さ3 μm 、長さ30 μm のガラス
 繊維30重量部とを混合したコンパウンドを用い
 て押出し成形により厚さ2mmのシートを作り、こ
 のシートに電子線加速器を用いて加速電圧750KV
 で電子線を照射し、照射後のシートを用いて真空
 成形により第1図に示すような容器1を作った。
 成形温度は135~140℃である(以下同じ)。
 (実施例2)

PBT 100 重量部に、架橋剤としてトリアリル
 トリメリテート 〇重量部と、太さ5 μm 、長さ40
 μm のガラス繊維10重量部とを混合したコンパウ
 ンドを用いて押出し成形により厚さ2.5mmのシー
 トを作り、このシートに電子線加速器を用いて加
 速電圧750KVで電子線を照射し、照射後のシート
 を用いて真空成形により第1図に示すような容器
 1を作った。
 (実施例3)

PET 100 重量部に、架橋剤としてポリエチレ
 ングリコールジメタクリレート 〇重量部と、太さ

4 μm 、長さ50 μm のガラス繊維50重量部とを
 混合したコンパウンドを用いて押出し成形により
 厚さ2mmのシートを作り、このシートに電子線加
 速器を用いて加速電圧750KVで電子線を照射し、
 照射後のシートを用いて真空成形により第1図に
 示すような容器を作った。
 (実施例4)

PBT 100 重量部に、架橋剤としてポリエチレ
 ングリコールジメタクリレート 〇重量部と、太さ
 3 μm 、長さ50 μm のガラス繊維20重量部とを
 混合したコンパウンドを用いて押出し成形により
 厚さ2mmのシートを作り、このシートに電子線加
 速器を用いて加速電圧750KVで電子線を照射し、
 照射後のシートを用いて真空成形により第1図に
 示すような容器1を作った。

(熱変形性について)

実施例1~4による各容器にシリコンオイルを
 満し、150℃の加熱雰囲気中に2時間放置し、そ
 の後の外観変化を調べたところ第1表に示すよう
 な結果が得られた。同表における評価基準は、第

1図のA部寸法変化で評価し、○印はその変化が2mm未満のものを、△印はその変化が2～4mmのものを、×印はその変化が4mmを超えるものである。なお、同表には参考のために電子線を照射していないシートを用いて作った容器の結果についても併示した(以下同じ)。

第 1 表

実施例	架橋剤 n重量部	照射線量(Mrad)					
		0	5	10	30	50	60
1	1	×	×	×	×	△	△
	2	×	△	○	○	○	○
	5	×	△	○	○	○	○
	10	×	△	○	○	○	○
	12	×	△	○	○	○	○
2	1	×	×	×	×	△	△
	2	×	△	○	○	○	○
	5	×	△	○	○	○	○
	10	×	△	○	○	○	○
	12	×	△	○	○	○	○
3	1	×	×	×	×	△	△

	2	×	×	○	○	○	○
	5	×	×	○	○	○	○
	10	×	×	○	○	○	○
	12	×	×	○	○	○	○
2	1	×	×	×	×	×	×
	2	×	×	○	○	○	○
	5	×	×	○	○	○	○
	10	×	×	○	○	○	○
	12	×	×	○	○	○	○
3	1	×	×	×	×	×	×
	2	×	×	○	○	○	○
	5	×	×	○	○	○	○
	10	×	×	○	○	○	○
	12	×	×	○	○	○	○
4	1	×	×	×	×	×	×
	2	×	×	○	○	○	○
	5	×	×	○	○	○	○
	10	×	×	○	○	○	○
	12	×	×	○	○	○	○

(耐熱衝撃性について)

	2	×	△	○	○	○	○
	5	×	△	○	○	○	○
	10	×	△	○	○	○	○
	12	×	△	○	○	○	○
4	1	×	×	×	×	△	△
	2	×	△	○	○	○	○
	5	×	△	○	○	○	○
	10	×	△	○	○	○	○
	12	×	△	○	○	○	○

(耐衝撃性について)

実施例1～4による各容器1を、第2図に示すようにコンクリート床上2にセットし、高さ1mの所より重さ500gの鋼球3を落下させその後の容器1の損傷程度を調べたところ第2表に示すような結果が得られた。同表において○印は割れがなかったものを、×印は割れを生じたことを示す。

第 2 表

実施例	架橋剤 n重量部	照射線量(Mrad)					
		0	5	10	30	50	60
1	1	×	×	×	×	×	×

前記熱変形性の試験を終えた実施例1～4による容器を用い、これら各容器についても前記と同じ条件で耐衝撃性の試験を行ない、その後の容器の損傷程度を調べたところ第3表に示すような結果が得られた。なお、評価基準は前記耐衝撃性と同一である。

第 3 表

実施例	架橋剤 n重量部	照射線量(Mrad)					
		0	5	10	30	50	60
1	1	×	×	×	×	×	×
	2	×	×	○	○	○	○
	5	×	×	○	○	○	○
	10	×	×	○	○	○	○
	12	×	×	○	○	○	○
2	1	×	×	×	×	×	×
	2	×	×	○	○	○	○
	5	×	×	○	○	○	○
	10	×	×	○	○	○	○
	12	×	×	○	○	○	○
3	1	×	×	×	×	×	×

	2	×	×	○	○	○	○
	5	×	×	○	○	○	○
	10	×	×	○	○	○	○
	12	×	×	○	○	○	○
4	1	×	×	×	×	×	×
	2	×	×	○	○	○	○
	5	×	×	○	○	○	○
	10	×	×	○	○	○	○
	12	×	×	○	○	○	○

(発明の効果)

以上詳述したようにこの発明によれば、耐熱性の優れた樹脂成形品を、工業的に生産することができるといった効果を奏する。

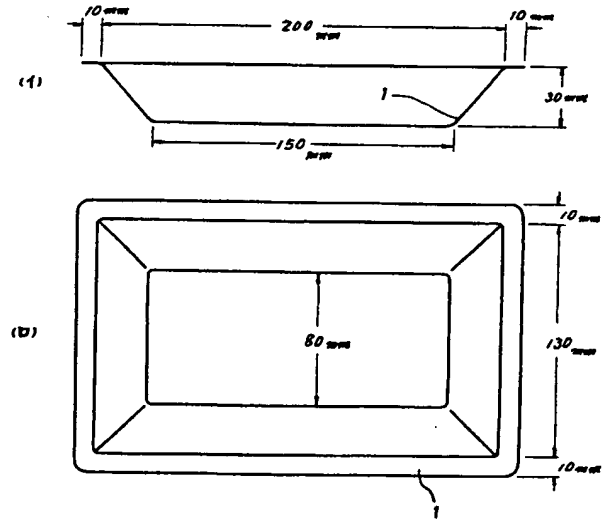
4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の一実施例である容器を示し、(イ)は正面断面図、(ロ)は平面図である。第2図は衝撃性試験を説明するための図である。

1: 容器(樹脂成形品)

特許出願人 日新電機株式会社
代表者 植田久一

才 1 図



才 2 図

